

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-120887

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
C08K 3/00
// C08G 63/06

(21)Application number : 08-282020

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 24.10.1996

(72)Inventor : OBUCHI SEIJI
KITAHARA YASUHIRO
WATANABE TAKAYUKI
NAKADA TOMOYUKI
SUZUKI KAZUHIKO
AJIOKA MASANOBU

(54) RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a moldable conductive, heat resistant and biodegradable resin composition by using a resin composition comprising a specified polymer composition containing a polylactate, a crystalline inorganic filler and a conductive carbon.

SOLUTION: This composition comprises a polymer composition (A) comprising 75-95wt.% polylactate and 25-5wt.% other aliphatic polyesters, a crystalline inorganic filler (B) comprising at least 10wt.% crystalline SiO₂ and at most 90wt.% other crystalline inorganic fillers and a conductive carbon (C) in such amounts as to give component A/component B ratio of (99.9-60.0):(0.1-40.0) by weight and a ratio of the total of components A and B to component C of (95-70):(5-30), desirably (94.5-76.0):(5.5-23.0), more desirably (93.5-80):(6.5-20).

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-120887

(43)公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 67/04

C 0 8 L 67/04

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

// C 0 8 G 63/06

C 0 8 G 63/06

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 15 頁)

(21)出願番号

特願平8-282020

(22)出願日

平成8年(1996)10月24日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 大淵 省二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 北原 泰広

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 渡辺 孝行

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物及びその成形加工品

(57)【要約】

【解決手段】 成分(A)として高分子組成物、成分(B)として結晶性無機充填剤、並びに、成分(C)として導電性カーボンを含む、成形性、導電性、耐熱性及び分解性を有する樹脂組成物。

【効果】 本発明に係る樹脂組成物及びその成形加工品は、①～④の効果を発揮する。

① 優れた成形加工性を有する。すなわち、成分(A)単独の場合と比較して、本発明に係る組成物は、成形サイクルが短く、ポリプロピレン(PP)と同程度に、成形加工性に優れる。

② 優れた耐熱性を有する。すなわち、成形加工直後には、成形加工品の結晶化速度が早く、結晶化度が高い。成形加工品の使用時には、優れた耐熱性を有し、高分子成分が劣化しない。

③ 優れた導電性を有する。すなわち、成形加工品の使用時には、優れた導電性を有する。

④ 優れた分解性を有する。すなわち、廃棄後には、優れた分解性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分(A)として高分子組成物、成分(B)として結晶性無機充填剤、並びに、成分(C)として導電性カーボンを含み、成分(A)が、

(a1) ポリ乳酸75～95重量%、及び、

(a2) ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル25～5重量%以上を含有し、並びに、成分(B)が、

(b1) 結晶性SiO₂を10重量%以上、及び、

(b2) (b1)以外の結晶性無機充填剤を90重量%以下を含有するものであり、かつ、成分(A)の重量と成分(B)の重量の比率が、(99.9～60.0) : (0.1～40.0)であり、さらに、成分

(A)と成分(B)の合計重量と成分(C)の重量の比率が、(95～70) : (5～30)である、導電性、耐熱性及び分解性を有する樹脂組成物。

【請求項2】 「(a1) ポリ乳酸」が、(a1-1) 乳酸ホモポリマー、(a1-2) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸、(a1-3) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸、及び、(a1-4) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のヒドロキシカルボン酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸、からなる群から選択された少なくとも1種である、請求項1に記載した樹脂組成物。

【請求項3】 「(a1-2) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸、(a1-3) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸、及び、(a1-4) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のヒドロキシカルボン酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸」が、ブロック共重合体である、請求項2に記載した樹脂組成物。

【請求項4】 「(a1-2) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸」の「ヒドロキシカルボン酸」が、カブロン酸である、請求項2又は3に記載した樹脂組成物。

【請求項5】 「(a1-3) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸」の「脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸」が、「1,4-ブタンジオールとこはく酸」である、請求項2乃至4の何れかに記載した樹脂組成物。

【請求項6】 「(a1-3) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸」が、「50重量%以上のポリ乳酸セグメントと、50重量%以下のポリブチレンサクシネートセグメントからなるブロック共重合体」

である、請求項3に記載した樹脂組成物。

【請求項7】 「(a2) ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル」が、(a2-1) ポリカプロラクトン、及び/又は、(a2-2) ポリブチレンサクシネートである、請求項1乃至6の何れかに記載した樹脂組成物。

【請求項8】 「成分(B)が、

(b1) 結晶性SiO₂を10重量%以上、及び、

(b2) (b1)以外の結晶性無機充填剤を90重量%以下を含有するもの」が、タルク、カオリン、クレー及びカオリナイトからなる群から選択された少なくとも1種である、請求項1乃至7の何れかに記載した樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1乃至8の何れかに記載した樹脂組成物からなる、100～160℃の耐熱温度を有する成形加工品。

【請求項10】 請求項1乃至8の何れかに記載した樹脂組成物を混合、熔融し、85～125℃に設定した成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形することを特徴とする、100～160℃の耐熱温度を有する成形加工品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリ乳酸樹脂組成物及びその成形加工品に関する。さらに詳しくは、耐熱性及び導電性更には成形性に優れ、使用後、自然環境下で分解する導電性と耐熱性を有するポリ乳酸樹脂組成物及びその成形加工品に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の高密度実装に伴い、より密度を上げる為に、スルーホール基板等にIC部品の実装が行われている。フローソルダーによるIC部品の実装時に、IC部品が吸湿していると、加熱中にIC部品内部に水蒸気が発生し、フクレあるいはクラックが生じ、IC部品が破損する。このため、実装時には予め100℃以上の温度でIC部品を乾燥し、水分を除去する必要がある。

【0003】従来、IC乾燥工程は、IC部品を導電性を有する塩化ビニル、あるいはスチレン系樹脂製トレイから一度アルミダイキャスト製トレイに移し乾燥した後、前記トレイに再度移して出荷しており、複雑な工程を必要とした。そこで、工程の簡略化及び高価なアルミダイキャストトレイの代替えとして、100℃以上のIC乾燥工程においても反りが発生せず、寸法安定性に優れたプラスチック製IC用耐熱トレイが検討されている。

【0004】その他にもICマガジンケース、TABキャリアー、プリント基盤、を挿入するクラック等も100℃以上の耐熱性が要求されている。例えば、高耐熱性樹脂としてポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられ、これらにガラス繊維を含有させたものがあるが、

いずれも結晶性樹脂の為に成形収縮率が大きく、寸法安定性が悪い。また、ポリカーボネートのような非晶性樹脂にガラス繊維を含有させたものもあるが、ガラス繊維を含有するために成形品に反りが発生し、寸法安定性に欠ける。高耐熱性非晶性樹脂としては、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド等挙げられるが、成形加工性が悪いものもある。また、これらの樹脂は、生分解性機能がなく、後述する様な使用後の廃棄物処理、環境破壊といった問題もある。

【0005】一方、プラスチック類は、廃棄する際、自然環境下での分解速度が極端に遅いため、埋没処理をしても半永久的に地中に残留する。また、投棄されたプラスチック類により、景観が損なわれたり、海洋生物の生活環境が破壊される等の問題も起こっている。

【0006】[分解性高分子の技術的背景]このような問題に対し、近年、熱可塑性樹脂で分解性を有するポリマーがいくつか開発されている。これらのポリマーは、動物の体内では数カ月から1年以内に100%生分解し、また、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅し、さらに、分解生成物は人体に無害な二酸化炭素と水になるという特性を有する。例えば、1,4-ブタンジオールとコハク酸との脱水縮合物、ヒドロキシ吉草酸とヒドロキシ酪酸とのコポリマー、ポリ乳酸等がその例である。

【0007】[ポリ乳酸の技術的背景]近年、特に、ポリ乳酸は、

① 原料のL-乳酸が発酵法により大量に、かつ、安価に製造されるようになってきたこと、

② ポリ乳酸は、剛性が強いという優れた特徴を有すること、等により、その利用分野の拡大が期待されている。

本発明で目的とする導電性と生分解性を有するポリ乳酸系樹脂組成物を得るには、導電性を付与する添加剤を添加する方法が考えられる。しかし、実際に、例えば、ポリ乳酸に導電性カーボンを添加したものは、導電性は付与できるものの、耐熱性が低いという問題があり、高温で使用する用途には適していない。従って、本発明で目的とする耐熱性、導電性更には成形性に優れ、使用後、自然環境下で分解するポリ乳酸樹脂組成物を開発するには、単に導電性カーボンの様な添加剤を添加する方法では解決できず、ポリ乳酸樹脂の耐熱性を向上させる方法を見出す必要があった。

【0008】[ポリ乳酸へ耐熱性を付与するための従来の成形加工技術]ポリ乳酸に耐熱性を付与するための従来の技術の具体例としては、例えば、

① 通常の成形加工技術とは異なり、成形加工後に金型から製品を直に取り出さず、成形加工後に金型内に製品を入れたまま、長い時間をかけてTc(結晶化温度)近傍の温度に保持することにより、ポリ乳酸成形品を高度に結晶化する技術、

② 通常の成形加工技術により成形加工した後に、成形品をアニール処理(熱処理)することにより、ポリ乳酸成形品を高度に後結晶化する技術、等が挙げられる。

【0009】[ポリ乳酸へ耐熱性を付与するための従来の成形加工技術の問題点]ポリ乳酸に耐熱性を付与するための従来の成形加工技術では、例えば、以下のような問題があった。

① 通常の成形加工技術とは異なり、成形加工後に金型から製品を直に取り出さず、成形加工後に金型内に製品を入れたまま、長い時間をかけてTc(結晶化温度)近傍の温度に保持することにより、ポリ乳酸成形品を高度に結晶化する技術においては、結晶化が必ずしも充分でない場合があったり、何よりも結晶化速度が極端に遅く生産性が悪いという問題があった。

② 通常の成形加工技術により成形加工した後に、成形品をアニール処理(熱処理)することにより、ポリ乳酸成形品を高度に後結晶化する技術においては、成形品が結晶化する過程で変形する場合があります、問題があった。

上記の技術のような、ポリ乳酸に耐熱性を付与するための従来の成形加工技術は、一般的な成形加工技術の場合と比較し、工程に特殊な条件を必要としたり、工程に極めて長時間を要するために製造コストが高くなり、必ずしも実用的なものではなかった。

【0010】[汎用高分子材料への耐熱性付与技術の背景]汎用高分子材料の結晶化速度を上げる技術の具体例としては、例えば、特開昭60-86156号に開示されている技術を挙げることができる。この技術は、PET(芳香族ポリエステルの一種であるポリエチレンテレフタレート)の結晶化を促進するために、核剤(結晶化を促進させるための添加剤、結晶化核剤)としてテレフタル酸とレゾルシンを主な構成単位とする全芳香族ポリエステル微粉末を添加する技術が開示されている。

【0011】[分解性高分子材料への耐熱性付与技術の背景]分解性高分子材料への耐熱性付与技術として、汎用高分子材料の場合と同様に、核剤を添加する技術が知られている。その具体例としては、例えば、特表平4-504731号、米国特許5,180,765号、特表平6-504799号、特開平4-220456号等々に開示されている技術が挙げられる。

【0012】① 特表平4-504731号(WO 90/01521号)

特表平4-504731号公報(WO 90/01521号)には、ラクチド熱可塑性プラスチックに、シリカ、カオリナイトのような無機化合物の充填剤を添加することにより、硬度、強度、温度抵抗性の性質を変える技術が開示されている。その実施例には、L,DL-ラクチド共重合体に、核剤として、乳酸カルシウム5重量%を添加し、170℃の加熱ロールで5分間ブレンドすることにより、結晶化度が上昇したシートを製造する技

術が開示されている。この高結晶性シートは、剛性や強度に優れているが、透明度が低く曇っていると開示されている。そこで、本発明者らは、この技術を実際にポリ乳酸に応用してみた。すなわち、ポリ乳酸に、核剤として、シリカ、カオリナイト、タルクを添加して射出成形を試みた。しかしながら、少なくとも、以下の2点で問題があり、実用に耐え得る成形加工品を得ることができなかった。

(1) 結晶化速度が遅く、結晶化度も不十分であった。

(2) 高分子成分が劣化し、成形加工品が脆くなった。

【0013】② 特表平6-504799号 (WO 92/04413号)

特表平6-504799号 (WO 92/04413号) には、分解性高分子に、核剤として、乳酸塩や安息香酸塩を添加する技術が開示されている。その実施例には、ポリラクチドコポリマーに、核剤として、1%の乳酸カルシウムを配合し、2分間の滞留時間で、約85℃に保持した型で射出成形し、その後、型中で約110～135℃でアニリングする技術が開示されている。そこで、本発明者らは、この技術を実際にポリ乳酸に応用してみた。すなわち、ポリ乳酸に、核剤として、乳酸カルシウムや安息香酸ナトリウムを添加して射出成形を試みた。しかしながら、少なくとも、以下の2点で問題があり、実用に耐え得る成形加工品を得ることができなかった。

(1) 結晶化速度が遅く、結晶化度も不十分であった。

(2) 高分子成分が劣化し、成形加工品が脆くなった。

【0014】③ 特開平4-220456号

特開平4-220456号には、ポリ-L-ラクチドに、核剤として、ポリグリコール酸及びその誘導体を添加し、射出成形時の冷却金型温度をT_g以上にすることにより、結晶化速度を上げ、成形サイクル時間を短縮させ、かつ、優れた力学的性質を有する樹脂組成物を製造する技術が開示されている。その射出成形の実施例として、冷却時間60秒において、核剤非添加の場合の結晶化度には、22.6%であるのに対し、核剤添加の場合には、45.5%であると開示されている。そこで、本発明者らは、この技術を実際にポリ乳酸に応用してみた。すなわち、ポリ乳酸に、核剤として、ポリグリコール酸を添加し、射出成形時の冷却金型温度をT_g以上にすることにより、射出成形を試みた。しかしながら、金型温度がT_g点以上の条件では、成形することができなかった。

【0015】④ 欧州特許公開661346号

本発明者らは、すでに、欧州特許公開661346号において、ポリ乳酸に、核剤として、結晶性SiO₂を5

0%以上含有する結晶性無機粉末を混合して熔融し、結晶化させながら成形する技術を開示している。この技術は、耐熱性を付与した成形物を提供するものであり、極めて有意義な技術である。しかるに、この技術により得られる成形物に導電性はない。そこで本発明者らは、この知見を基礎に、さらに技術的思想を発展させ、このような成形物に導電性を付与することの意義が大きいと思料した。

10 【0016】[核剤添加による分解性高分子材料への耐熱性付与に関する従来の技術の問題点] 以上のように、ポリ乳酸へ耐熱性を付与しようとする場合において、通常の成形加工技術(射出成形、ブロー成形、圧縮成形等)に、通常の核剤(タルク、シリカ等の無機物、有機カルボン酸塩、ポリマー等)を、単に従来の技術を応用したのでは、高い結晶性を有し、高い耐熱性(100℃以上)を有する成形加工品を得ることができない点で問題があった。

【0017】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリ乳酸が本来的に有している優れた生分解性に加え、優れた耐熱性、成形性及び導電性を具備した、ポリ乳酸系の導電性を有する耐熱性樹脂組成物及びその成形加工品を提供することを課題とする。本発明は、生産性の高い通常の成形加工技術に適用することができ、かつ、それにより優れた耐熱性、成形性及び導電性を具備した成形加工品を製造することができる、ポリ乳酸系の導電性を有する耐熱性樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0018】本発明は、生産性の高い通常の成形加工技術に適用した場合であっても、少なくとも、

30 ① 成形加工時には、T_g(ガラス転移温度)以下又は室温近傍で射出成形可能であり、

② 成形加工直後には、成形加工品の結晶化速度が早く、結晶化度も充分であり、したがって、優れた耐熱性を有し、

40 ③ 成形加工品の使用時には、成形加工品中の高分子成分が劣化せず、成形加工品も脆化しない、という機能を発揮する、ポリ乳酸系の導電性を有する耐熱性樹脂組成物を提供することを課題とする。ここで、「優れた耐熱性」とは、成形加工品が、100～160℃の耐熱温度を有することを意味する。また、「優れた耐熱性」とは、成形加工品が、高い結晶化度を有することも意味する。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記「発明が解決しようとする課題」を解決すべく、鋭意検討を推進した結果、本発明を完成するに至った。本発明者らは、既に、(b1) 結晶性SiO₂を10重量%以上、及び、(b2) (b1)以外の結晶性無機充填剤を90重量%以下を含有する成分(B)、並びに、(a1) ポリ乳酸75～95重量%、及び、(a2) ポ

リ乳酸以外の脂肪族ポリエステル25～50重量%以上を含有する成分(A)からなる樹脂組成物は、成分(A)単独の場合と比較して、

- ① 耐熱性に優れ、
- ② 成形性に優れる、という知見を得ている。本発明者らは、この知見を基礎に、さらに技術的思想を進展させ、本発明を完成するに至った。本出願に係る発明は、以下の[1]～[10]に記載した事項により特定される。

[0020][1] 成分(A)として高分子組成物、成分(B)として結晶性無機充填剤、並びに、成分(C)として導電性カーボンを含み、成分(A)が、(a1) ポリ乳酸75～95重量%、及び、(a2) ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル25～50重量%以上を含有し、並びに、成分(B)が、(b1) 結晶性SiO₂を10重量%以上、及び、(b2) (b1)以外の結晶性無機充填剤を90重量%以下を含有するものであり、かつ、成分(A)の重量と(B)の重量の比率が、(99.9～60.0):(0.1～40.0)であり、さらに、(A)と(B)の合計重量と(C)の重量の比率が、(95～70):(5～30)である、導電性、耐熱性及び分解性を有する樹脂組成物。

[0021][2] 「(a1) ポリ乳酸」が、(a1-1) 乳酸ホモポリマー、(a1-2) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸、(a1-3) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸、及び、(a1-4) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のヒドロキシカルボン酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸、からなる群から選択された少なくとも1種である、[1]に記載した樹脂組成物。

[0022][3] 「(a1-2) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸、(a1-3) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸、及び、(a1-4) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のヒドロキシカルボン酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸」が、ブロック共重合体である、[2]に記載した樹脂組成物。

[0023][4] 「(a1-2) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸」の「ヒドロキシカルボン酸」が、カブロン酸である、[2]又は[3]に記載した樹脂組成物。

[5] 「(a1-3) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸」の「脂肪族多価アルコールと

脂肪族多塩基酸」が、「1, 4-ブタンジオールとこはく酸」である、[2]乃至[4]の何れかに記載した樹脂組成物。

[0024][6] 「(a1-3) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸」が、「50重量%以上のポリ乳酸セグメントと、50重量%以下のポリブチレンサクシネートセグメントからなるブロック共重合体」である、[3]に記載した樹脂組成物。

[7] 「(a2) ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル」が、(a2-1) ポリカプロラクトン、及び/又は、(a2-2) ポリブチレンサクシネートである、[1]乃至[6]の何れかに記載した樹脂組成物。

[0025][8] 「成分(B)が、(b1) 結晶性SiO₂を10重量%以上、及び、(b2) (b1)以外の結晶性無機充填剤を90重量%以下を含有するもの」が、タルク、カオリン、クレー及びカオリナイトからなる群から選択された少なくとも1種である、[1]乃至[7]の何れかに記載した樹脂組成物。

[0026][9] [1]乃至[8]の何れかに記載した樹脂組成物からなる、100～160℃の耐熱温度を有する成形加工品。

[10] [1]乃至[8]の何れかに記載した樹脂組成物を混合、熔融し、85～125℃に設定した成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形することを特徴とする、100～160℃の耐熱温度を有する成形加工品の製造方法。

[0027]

【発明の実施の形態】本出願明細書において、文献を引用した場合は、特に説明をしている場合を除き、それらの記載は全て、引用文献及び引用範囲を明示したことにより本出願明細書の開示の一部とし、明示した引用範囲を参照することにより、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

[0028]【高分子組成物成分】高分子組成物成分(A)、すなわち、成分(A)は、(a1) ポリ乳酸75重量%以下、及び、(a2) ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル25重量%以上を含有するものである。

[0029]【「ポリ乳酸」なる語の概念等】本発明において用いる「ポリ乳酸」なる語の概念には、ポリ乳酸、乳酸-ヒドロキシカルボン酸共重合体等のコポリ乳酸、及び、ポリ乳酸及び乳酸-ヒドロキシカルボン酸共重合体の混合物等のポリマーブレンドやポリマーアロイを包含する。ポリ乳酸の原料としては、乳酸類及びヒドロキシカルボン酸類等が用いられる。乳酸類の具体例としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそれらの混合物、又は、乳酸の環状2量体であるラクタイドを挙げることができる。また、乳酸類と併用できるヒドロキシカルボン酸類の具体例としては、グリコール酸、3-

ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカルボン酸を挙げることができ、さらに、ヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、例えば、グリコール酸の2量体であるグリコライドや6-ヒドロキシカブロン酸の環状エステルである ϵ -カブロラクトンを挙げることができ。

【0030】[「ポリ乳酸」の態様]本発明において用いることができるポリ乳酸の態様としては、以下のよう

なものが挙げられる。

- ① 乳酸ホモポリマー。
- ② 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸。
- ③ 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸。
- ④ 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のヒドロキシカルボン酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸。

ここで、コポリ乳酸は、ランダム共重合体であっても、ブロック重合体であっても、両者の混合物であってもよい。これらの態様のポリ乳酸は、単独で用いることもできるし、任意の2種類以上の組合せて用いることもできる。本発明において用いるポリ乳酸は、少なくとも乳酸を含む単量体系から生成したポリマーである。少なくとも乳酸を含む単量体系における乳酸の含有量は、50重量%以上が好ましく、60重量%以上がより好ましく、70重量%以上がさらに好ましく、80重量%以上がさらに好ましい。

【0031】[「コポリ乳酸」の態様]本発明において用いることができるコポリ乳酸の態様としては、以下のようなブロック共重合体が挙げられる。

- ① 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のヒドロキシカルボン酸から生成した乳酸ブロック共重合体。
- ② 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成した乳酸ブロック共重合体。
- ③ 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のヒドロキシカルボン酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成した乳酸ブロック共重合体。

これらの態様のポリ乳酸は、単独で用いることもできるし、任意の2種類以上の組合せて用いることもできる。

【0032】より具体的には、例えば、本発明において用いることができるコポリ乳酸の態様としては、以下のようなブロック共重合体が挙げられる。

- ① 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のカブロン酸から生成した乳酸ブロック共重合体。
- ② 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の1,4-ブタンジオールとこはく酸から生成した乳酸ブロック共重合体。

③ 50重量%以上のポリ乳酸セグメントと、50重量%以下のポリブチレンサクシネートセグメントからなるブロック共重合体。

これらの態様のポリ乳酸は、単独で用いることもできるし、任意の2種類以上の組合せて用いることもできる。

【0033】本発明において、ポリ乳酸としては、ポリ乳酸、ポリ乳酸セグメントとポリブチレンサクシネートセグメント及び/又はポリカブロン酸セグメントを有するブロックコポリマーを、特に好適に用いることができる。

【0034】[脂肪族ポリエステル]本発明において用いる脂肪族ポリエステルは、結晶性を有し、更には生分解性を有するものが特に好ましい。例えば、脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸との脱水縮合物やヒドロキシカルボン酸の脱水縮合物等が挙げられる。脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸との脱水縮合物としては、その具体例について後述する、脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成するポリエステルが例示できる。脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸の具体例については後述する。本発明において用いる脂肪族ポリエステルとしては、特に、1,4-ブタンジオールアジベート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート好ましい。これら脂肪族ポリエステルの重量平均分子量(Mw)は、通常、1~100万が好ましく、3万~50万がより好ましく、5万~30万がさらに好ましい。これらのポリエステルには、ジイソシアネート等の結合剤(高分子鎖延長剤)によってポリマー鎖が延長されたものが少なくとも一部に含まれてもよい。

【0035】[ポリヒドロキシカルボン酸]本発明において用いる脂肪族ポリエステルとしては、ポリヒドロキシカルボン酸も好適に用いられる。ポリヒドロキシカルボン酸は、ヒドロキシカルボン酸の脱水縮合物である。ヒドロキシカルボン酸の具体例については後述する。ポリヒドロキシカルボン酸の具体例としては、特に、ポリカブロン酸、ポリヒドロキシバリレートが特に好ましい。これらポリヒドロキシカルボン酸の重量平均分子量(Mw)は、通常、1~100万が好ましく、3万~50万がより好ましく、5万~30万がさらに好ましい。これらのポリエステルには、ジイソシアネート等の結合剤(高分子鎖延長剤)によってポリマー鎖が延長されたものが少なくとも一部に含まれてもよい。

【0036】[ポリ乳酸へのポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル/ポリヒドロキシカルボン酸の混合量]ポリ乳酸への脂肪族ポリエステル及び/又はポリヒドロキシカルボン酸の混合量は、特に制限はないが、耐熱性が要求される場合は、一般的には、ポリ乳酸100重量部に対して、35重量部以下が好ましく、30~10重量部がより好ましく、25~15重量部がさらに好ましい。ポリ乳酸へのポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル及び/又はポリヒドロキシカルボン酸の混合量は、特に制限はな

いが、耐熱性が要求される場合は、一般的には、ポリ乳酸とポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル及び／又はポリヒドロキシカルボン酸の合計重量を基準として、26重量%以下が好ましく、23～9重量%がより好ましく、20～13重量%がさらに好ましい。一般的には、混合量が35重量部より大きいと、得られる成形物が柔らかくなり、剛性が低下する場合がある。

【0037】〔ポリ乳酸、脂肪族ポリエステルの製造方法〕本発明において使用されるポリ乳酸、及び脂肪族ポリエステルの製造方法は、いずれの方法でもよく、特に

① 乳酸又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸類の混合物を原料として、直接脱水重縮合する方法（例えば、特開平6-65360号に開示されている製造方法）、② 乳酸の環状二量体（ラクタイド）を熔融重合する間接重合法（例えば、米国特許第2,758,987号に開示されている製造方法）、

③ 上記乳酸類やヒドロキシカルボン酸類の環状2量体、例えば、ラクタイドやグリコライド、あるいはε-カプロラクトンのような環状エステル中間体を、触媒の存在下、熔融重合する開環重合法（米国特許第4,057,537号）、用いて開環重合させる方法、等を挙げることができる。また、一部多糖類等のような多価アルコール類と共重合させても、ジイソシアネート等のような結合剤（高分子鎖延長剤）を用いて分子量を上げててもよい。

【0038】〔直接脱水重縮合法〕直接脱水重縮合して製造する場合、原料である乳酸類又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸類を好ましくは有機溶媒、特にフェニルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、特に好ましくは共沸により留出した溶媒から水を除き実質的に無水の状態にした溶媒を反応系に戻す方法によって重合することにより、本発明に適した強度を持つ高分子量のポリ乳酸が得られる。

【0039】〔ヒドロキシカルボン酸〕ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、例えば、グリコール酸、3-ヒドロキシブチリックアシッド、4-ヒドロキシブチリックアシッド、3-ヒドロキシバレリックアシッド、5-ヒドロキシバレリックアシッド、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せで、使用することができる。

【0040】〔脂肪族多価アルコール〕脂肪族多価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレン

リコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ベンゼンジメタノール等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せで、使用することができる。

【0041】〔脂肪族多塩基酸〕脂肪族多塩基酸の具体例としては、例えば、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、フェニルコハク酸、1,4-フェニレノンジ酢酸等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せで、使用することができる。

【0042】〔ポリ乳酸及び脂肪族ポリエステルの分子量〕ポリ乳酸及び脂肪族ポリエステルの重量平均分子量（Mw）や分子量分布は、実質的に、成形加工が可能であれば特に制限されない。本発明で使用するポリ乳酸及び脂肪族ポリエステルの分子量は、実質的に十分な機械物性を示すものであれば特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量（Mw）として、1～50万が好ましく、3～40万がより好ましく、5～30万がさらに好ましい。一般的には、重量平均分子量（Mw）が1万より小さい場合、機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が50万を超える場合、取扱困難となったり、不経済となったりする場合がある。

【0043】〔結晶性無機充填剤成分〕本発明においては、成形時の成形サイクル短縮及び結晶化速度を促進させる目的で、結晶性無機充填剤を添加する。結晶性無機充填剤成分（B）は、（b1）結晶性SiO₂を10重量%以上、及び、（b2）結晶性SiO₂以外の結晶性無機充填剤を90重量%以下を含有するものを含むものである。結晶性無機充填剤成分（B）は、（b1）結晶性SiO₂を10重量%以上、及び、（b2）結晶性SiO₂以外の結晶性無機充填剤を90重量%以下を含有する条件を満たす、タルク、カオリン、クレイ及びカオリナイトであってもよい。これらは、単独で又は組み合わせて使用することができる。結晶性無機充填剤成分中のSiO₂含有量は、10重量%以上が好ましく、20重量%以上がより好ましく、30重量%以上がさらに好ましく、40重量%以上がさらに好ましく、50重量%以上がさらに好ましい。結晶性無機充填剤成分のpHは、特に限定されないが、ポリ乳酸の加工時の熱劣化による分子量低下やそれに伴う強度低下を防止するために、一般的には、3.0～10.0の範囲が好ましく、3.5～9.0の範囲がより好ましく、4.0～8.0の範囲がさらに好ましい。

【0044】〔高分子組成物成分と結晶性無機充填剤成分の重量比〕成分（A）高分子組成物と成分（B）結晶性無機充填剤の重量比が、（99.9～60.0）：（0.1～40.0）である。結晶性無機充填剤成分が少ないと、添加した効果（結晶化速度の促進効果）が低く、逆に多いと、成形が困難になったり、高分子組成物

成分の分子量の低下を招来し、その結果、短期及び長期機械物性の安定性に好ましくない結果を与える場合がある。

【0045】[カーボンブラック]一般に、カーボンブラックは、粒子の大きいもののほど収率がよく、したがって、価格が安い。カーボンブラックの品種は、必ずしも、明確に規定されていないが、一般的には、「10889の化学商品」(1989年、化学工業日報社(東京)発行)の917~920頁あるいはASTM D1765-82に掲載されている記載や表に示されている略称や品種が採用されている。「カーボンブラック」は、製法の相違により、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマル等と区別して称されることがある。「カーボンブラック」は、原料の相違により、ガスブラック、オイルブラック、アセチレンブラック等と区別して称されることがある。カーボンブラックの試験法や製造方法等については、「10889の化学商品」(1989年、化学工業日報社(東京)発行)の917~920頁に解説されている。

【0046】カーボンブラックのうち、導電性を有するものの具体例としては、例えば、

- ① ゴム用ファーネス・ECF(Extra Conductive Furnace、特導電性)、
- ② ゴム用ファーネス・SCF(Super Conductive Furnace、超導電性)、
- ③ ゴム用ファーネス・CF(Conductive Furnace、導電性)、
- ④ 熱分解カーボン・EF(Electrical Carbon、導電性)、
- ⑤ ソフトカーボン・アセチレン(導電性)等、が挙げられる。

【0047】[導電性カーボン]本発明において使用する成分(C)導電性カーボンは、成分(A)と成分(B)との混合物中に充填することにより、高い導電性を付与し、成形体の表面固有抵抗率を大幅に低下するものであれば、特に制限されない。本発明において使用する成分(C)導電性カーボンの具体例としては、例えば、カーボンブラック、チャーコール、活性炭、炭素繊維、炭素繊維のウィスカー等が挙げられる。カーボンブラックは、例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック等が好ましく用いられる。炭素繊維は、例えば、アクリル繊維焼成系やビッチ系等が好ましく用いられる。ファーネスブラックの具体例としては、例えば、ケッチェンブラックEC(商品名、オランダ・アクソ社製)、バルカンXC72(商品名、米国・CABOT社製)、旭HS-500(商品名、旭カーボン社製)等の市販品が挙げられる。

【0048】本発明では、導電性カーボンを充填することによって優れた導電性を付与することができるが、場合により、導電化の目的によって、他の導電性フィラー

(導電性充填剤)、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、パラジウム、鉄、ステンレス鋼、酸化錫、酸化インジウム、酸化鉛、炭化ケイ素、炭化ジルコニウム、炭化チタニウム、グラファイト、導電性樹脂(例えば、ポリビニルベンジル型カチオン、ポリアクリル酸型カチオン等)等を、任意の形態(例えば、粉末、フレーク、顆粒、ビーズ、繊維、ウィスカー等の形状)で、単一又は混合して併用することも可能である。

【0049】[導電性カーボンの充填量]成分(C)導電性カーボンの充填量は、一般的には、成分(A)高分子組成物と成分(B)結晶性無機充填剤との混合総重量100重量部に対して、5~40重量部が好ましく、6~30重量部がより好ましく、7~25重量部がさらに好ましい。通常、5重量部未満では、導電性が不十分であり、40重量部を超えると流動性や機械強度が低下する場合がある。すなわち、成分(A)と成分(B)の合計重量と成分(C)の重量の比率は、(95~70):(5~30)が好ましく、(94.5~76.0):(5.5~23.0)がより好ましく、(93.5~80):(6.5~20)がさらに好ましい。

【0050】[高分子組成物成分/樹脂組成物の製造方法]高分子組成物成分及び/又は樹脂組成物の製造方法は、特に制限されず、通常、熱可塑性樹脂において用いられている公知の方法を採用することができる。例えば、成分(A)高分子組成物、成分(B)結晶性無機充填剤、及び成分(C)導電性カーボンを、高速攪拌機または低速攪拌機などを用いて均一混合した後、充分な混練能力のある一軸あるいは多軸の押出機で熔融混練する方法を採用することができる。また、例えば成分(A)と成分(B)を混合した後に成分(C)を混合し熔融混練してもよく、成分(A)と成分(B)を混合ベレット化した後に成分(C)を混合し熔融混練してもよく、さらには成分(A)、成分(B)、及び、成分(C)同時に一括混合し熔融混練してもよく、その混合方法、熔融混練する方法に何ら制限はない。また、目的に応じて各種安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、内部離型剤、滑剤、可塑剤、無機フィラー(無機充填剤)などを添加することもできる。本発明方法において、成分(A)高分子組成物の製造は、公知の混練技術、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等で各原料を固体状で混合させたり、さらに押出機等を用いてポリマーを熔融させながら混練させる方法を用いることもできる。本発明に係る樹脂組成物の形状は、通常、ベレット、棒状、粉末等が好ましい。本発明に係る樹脂組成物を混合機で均一にして、通常の成形条件で射出成形、押出し成形、圧縮成形等に供することができる。

【0051】[語「樹脂」の概念]本出願の明細書において用いる「樹脂」なる語の概念は、「合成樹脂」、「プラスチック」、「塑性又は可塑性を有する高分子物質」、又は「繊維、ゴム以外的高分子物質」なる語が意

味する概念を包含する。

【0052】〔語「高分子」の概念〕本出願の明細書において用いる「高分子」なる語の概念は、「重合体」、「ポリマー」、「ハイモレキュール」、「巨大分子」又は「マクロモレキュール」なる語と相互に等価であり、ホモポリマー及びコポリマーを包含する。本出願の明細書において用いる「コポリマー」なる語の概念は、「共重合体」なる語と相互に等価である。コポリマー（共重合体）の配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれでもよい。高分子は、線状、大環状、分岐状、星形、梯子状、三次元網目状等のいずれでもよい。

【0053】〔語「樹脂組成物」の概念〕本出願の明細書において用いる「樹脂組成物」なる語の概念は、高分子組成物成分とそれ以外の物質の成分を含有する組成物を包含する。本出願の明細書において用いる「樹脂組成物」なる語の概念は、（A）高分子組成物成分と（B）結晶性無機充填剤成分、さらには、場合により、第三成分を含有する組成物を包含する。

【0054】〔語「高分子組成物」の概念〕本出願の明細書において用いる「高分子組成物」なる語の概念は、1種類以上の高分子と1種類以上の低分子化合物を含む組成物を包含する。本出願の明細書において用いる「高分子組成物」なる語の概念は、2種類以上の高分子を含む組成物を包含する。本出願の明細書において用いる「高分子組成物」なる語の概念は、2種類以上の高分子と1種類以上の低分子化合物を含む組成物を包含する。本出願の明細書において用いる「高分子組成物」なる語の概念は、2種類以上の高分子を含む、高分子混合物、ポリマーアロイ、ポリマーブレンドを包含する。本出願の明細書において用いる「高分子組成物」なる語の概念は、2種類以上の高分子の相溶性を実現するために、相溶性剤を含んだものも包含する。

【0055】〔語「分解性」の概念〕本出願の明細書において用いる「分解性」なる語の概念には、有機材料に関し、特定の目的に使用している期間は、目的に合致した材料特性を保持し、目的終了後又は廃棄後に、自然環境下又は生体内環境下において、脆弱化及び無害化するような機能をも包含する。本出願の明細書において用いる「分解性」なる語の概念には、例えば、「新版高分子辞典（高分子学会編、朝倉書店、東京、1988年）」・424頁右欄～425頁左欄の「崩壊性高分子」の項に記載されている「崩壊性」の概念をも包含する。本出願の明細書において用いる「分解性」なる語の概念には、例えば、「新版高分子辞典（高分子学会編、朝倉書店、東京、1988年）」・369頁左欄の「光崩壊性」の項に記載されている「光崩壊性」の概念をも包含する。本出願の明細書において用いる「分解性」なる語の概念には、例えば、「MARUZEN高分子大辞典－Concise Encyclopedia of P

olymer Science and Engineering (Kroschwitz編、三田 達監訳、丸善、東京、1994年)」・539左欄～540頁右欄の「生分解性ポリマー」の項に記載されている「生分解性」の概念をも包含する。

【0056】本出願の明細書において用いる「分解性」なる語の概念には、「コンポスタブル（compostable）土壌回帰性）」の概念をも包含する。「分解性」の評価は、例えば、土壌中への埋め込み試験、培養微生物による分解試験、酵素標品による分解試験、血清中でのインービトロ分解試験、生体内埋植によるインービボ分解試験、光照射試験等によって評価することができ、より具体的には、例えば、ASTM D5209-91（生分解性試験）やASTMD5338-92（コンポスタビリティ（土壌回帰性能）試験）によっても評価することができる。本出願の明細書において用いる「分解性」なる語の概念には、「生分解性」なる語の概念を包含する。本出願の明細書において用いる「生分解性」なる語の概念には、自然環境下（土壌中、海洋中、河川中等の環境下）で、自然に分解される性質を包含する。本出願の明細書において用いる「生分解性」なる語の概念には、生体内環境下（動物の体内、血液中等）で、数カ月から1年以内に100%分解する性質を包含する。

【0057】〔語「耐熱性」の概念〕本出願の明細書において、「耐熱性」とは、成形加工品が、100～160℃の耐熱温度を有することを包含する。また、「耐熱性」とは、成形加工品が、高い結晶化度を有することも意味する。本発明に係る樹脂組成物を、各成形機に適用して得られた成形加工品は、高分子組成物成分（A）、結晶性無機充填剤成分（B）、導電性カーボン、及び、各種改質剤等の種類や、添加量等によって異なるが、一般に、100～160℃の耐熱温度を有する。本発明において耐熱温度とは、「ピカット軟化点」をいう。「ピカット軟化点」の評価方法は、ASTM D1525に開示されている。この評価方法は、サンプルの上に直径1mmφの円柱状の針を、荷重1kg負荷した状態で温度を上げていったときに、針がサンプルへ1mm進入したときの温度をいう。

【0058】〔語「成形性」の概念〕本出願の明細書において、「成形性」とは、生産性の高い成形加工技術により、成形加工品を容易に得ることができる性質を包含する。

【0059】〔語「導電性」の概念〕成形加工品の表面固有抵抗の評価方法については、後述する。ポリ乳酸の表面固有抵抗は、一般的には、 $1 \times 10^{16} [\Omega]$ 以上である。本出願の明細書において、「導電性」とは、樹脂組成物の有する表面固有抵抗が、一般的なポリ乳酸の表面固有抵抗と比較して、有意に低い数値であることを意味する。本発明に係る樹脂組成物の導電性は、一般的な

ポリ乳酸の表面固有抵抗と比較して、有意に低い数値であれば特に制限されない。本発明に係る樹脂組成物の導電性は、成分(B)の導電性カーボンの種類、添加量、添加方式、混練方式等により、目的に応じて、適宜、選択することができる。本発明に係る樹脂組成物からなる成形加工品の表面固有抵抗は、例えば、 1×10^{10} [Ω] 以下が好ましく、 5×10^8 [Ω] 以下がより好ましく、 1×10^6 [Ω] 以下がさらに好ましい。本出願の明細書において、「導電性」とは、例えば、成形加工品の表面固有抵抗が、好ましくは 1×10^3 [Ω] 以下、より好ましくは 5×10^4 [Ω] 以下、さらに好ましくは 1×10^4 [Ω] 以下である性質を包含する。

【0060】[語「相溶化剤」の概念] 本出願の明細書において用いる「相溶化剤」なる語の概念は、「相容化剤」又は「コンパティバイザー」なる語の概念と相互に等価であり、例えば、「新版高分子辞典(高分子学会編、朝倉書店、東京、1988年)」・437頁左欄～438頁右欄の「ポリマーブレンド」の項に記載されている「相溶化剤」又は「相容化剤」の概念を包含し、非相溶性又は低相溶性の高分子多相系に少量添加することにより、相溶性を改善し、著しい材料物性の向上を可能とする第三成分をも意味する。本出願の明細書において用いる「相溶化剤」なる語の概念には、例えば、「ポリマーアロイ-基礎と応用-(高分子学会編、東京化学同人、東京、1981年)」に記載されている「相溶化剤」、「相容化剤」又は「コンパティバイザー」の概念をも包含する。

【0061】[語「ポリマーブレンド」の概念] 本出願の明細書において用いる「ポリマーブレンド」なる語の概念には、例えば、「新版高分子辞典(高分子学会編、朝倉書店、東京、1988年)」・437頁左欄～438頁右欄の「ポリマーブレンド」の項や、「ポリマーアロイ-基礎と応用-(高分子学会編、東京化学同人、東京、1981年)」に記載されているポリマーブレンドの概念をも包含し、種類の異なる高分子を混合してつくる高分子材料をも意味する。

【0062】[語「ポリマーアロイ」の概念] 本出願の明細書において用いる「ポリマーアロイ」なる語の概念には、例えば、「新版高分子辞典(高分子学会編、朝倉書店、東京、1988年)」・435頁の「ポリマーアロイ」の項や、「ポリマーアロイ-基礎と応用-(高分子学会編、東京化学同人、東京、1981年)」に記載されているポリマーアロイの概念を包含し、ブロック共重合体、グラフト共重合体、物理的ポリマーブレンド(溶融ブレンド、溶媒キャストブレンド、ラテックスブレンド等)、ポリマーコンプレックス(イオノマー、ポリイオンコンプレックス(PIC)等)、化学的ポリマーブレンド、溶液グラフト、インターペネトレーテッドネットワーク(IPN)等の高分子多成分系を包含する。

【0063】[用途] 本発明に係る樹脂組成物は、本発明出願前に公知・公用である、例えばICトレー、ウェーハーキャリアー、TABキャリアー、タッチパネル、スイッチ、基盤等の電子部品、電気部品、それらの包装材料等の用途に使用することができる。

【0064】[成形加工] 本発明に係る樹脂組成物は、射出成形、圧縮成形、押出成形、カレンダー成形、ブロー成形、インフレーション成形、バルーン成形等の成形加工に好適な材料である。本発明に係る樹脂組成物は、金型内でアニール処理(熱処理)というような特別な手法を用いることなしに、通常の成形機で、汎用樹脂と同等の成形サイクルで(例えば、ポリプロピレン樹脂と同等の成形サイクルで)成形でき、得られた成形加工品は $100 \sim 160^\circ\text{C}$ の耐熱温度を有する。

【0065】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。ポリ乳酸の重量平均分子量(Mw)及び耐熱性(ビカット軟化点)の測定法は、以下に示す方法により測定した。

20 【0066】[重量平均分子量(Mw)] ポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC、カラム温度 40°C)クロロホルム溶媒により測定した。

【0067】[耐熱性] ビカット軟化温度(ASTM D1525)を荷重1kgの条件で、成形後の試験片を測定した。

【0068】[表面固有抵抗] 射出成形により 300mm 角、厚み 1mm の平板を成形し、表面固有抵抗測定器R8340A(アドバンテスト社製)を用いて、温度 23°C 、相対湿度 50% にて測定した。

30 【0069】[製造例1] L-ラタタイト 400g およびオクタン酸第一スズ 0.04g と、ラウリルアルコール 0.12g を、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空で2時間脱気した後窒素ガスで置換した後、 $200^\circ\text{C}/10\text{mmHg}$ で2時間加熱攪拌した。反応終了後、下部取り出し口からポリ乳酸の熔融物を抜き出し、空冷し、ベレタイザーにてカットした。得られたポリ乳酸は、収量 340g 、収率 85% 、重量平均分子量(Mw) 13.8 万であった。

40 【0070】[製造例2] Dien-Starkトラップを設置した 100 リットル反応器に、 90% L-乳酸 10kg 、錫末 45g を装入し、 $150^\circ\text{C}/50\text{mmHg}$ で3時間攪拌しながら水を留出させた後、 $150^\circ\text{C}/30\text{mmHg}$ でさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーにジフェニルエーテル 21.1kg を加え、 $150^\circ\text{C}/35\text{mmHg}$ 共沸脱水反応を行ない、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2時間後、反応機に戻す有機溶媒を 4.6kg モレキュラシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応機に戻るようにして、 $150^\circ\text{C}/35\text{mm}$

Hgで40時間反応を行ない重量平均分子量(Mw)14.5万のポリ乳酸溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え、希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HCl12kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、ポリ乳酸粉末6.1kg(収率85%)を得た。この粉末を押出機で熔融しベレット化し、ポリ乳酸を得た。このポリマーの重量平均分子量(Mw)は14.3万であった。

【0071】[製造例3]90%L-乳酸の代わりに1,4-ブタンジオール50.5kgとコハク酸66.5kgを用いた他は、製造例2と同様な方法で行なった結果、ポリブチレンサクシネート(以下PSBと略す)を収量91.5kg、収率94.8%を得た。このポリマーの重量平均分子量(Mw)は13.8万であった。製造例2と同様な方法で得られた重量平均分子量(Mw)2.1万のポリ乳酸の反応マス(ポリ乳酸750g、ジフェニルエーテル2250g)に、得られた重量平均分子量(Mw)13.8万のポリブチレンサクシネート187.5gを装入し、さらに130℃/17mmHgで20時間反応した他は、製造例2と同様にして行なった結果、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートとのブロックコポリマー(乳酸成分は80重量%)を得た。収量は890.0g、収率は94.9%、重量平均分子量(Mw)は14.6万であった。

【0072】[製造例4]製造例2と同様な方法で得られた重量平均分子量(Mw)2.1万のポリ乳酸の反応マス(ポリ乳酸750g、ジフェニルエーテル2250g)に製造例2と同様な方法で得られた重量平均分子量(Mw)10.4万のポリカブロン酸187.5gを装*

*入し、さらに130℃/17mmHgで20時間反応した他は、製造例4と同様にして行なった結果、ポリ乳酸とポリカブロン酸とのブロックコポリマー(乳酸成分は80重量%)を得た。収量は879.4g、収率は93.8%、重量平均分子量(Mw)は13.2万であった。以下、製造例1~4で得られたポリ乳酸を用いて、本発明に係る耐熱性樹脂組成物の製造方法の実施例について説明する。

【0073】[実施例1~10]製造例1~4で得られたポリ乳酸(ポリ乳酸、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートあるいはポリカブロン酸とのブロックコポリマー)、ポリブチレンサクシネート、無機充填剤、及び導電性カーボンを表-1[表1及び表2]に示す割合でヘンシェルミキサーで混合後、押出機シリンダー設定温度170~210℃の条件にてベレット化した。該ベレットを(株)日本製鋼所製JSW-75射出成形機シリンダー設定温度180~200℃の条件にて熔融し、表に示す金型温度、冷却時間でASTM物性試験片を作成し、得られた試験片の耐熱性評価、表面固有抵抗、及び成形性の評価を行なった。結果を表-1[表1及び表2]に示す。

【0074】[比較例1~9]ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、無機充填剤及び導電性カーボンを表-2[表3及び表4]に示す割合で、実施例と同様に行なった。結果を表-2[表3及び表4]に示す。

【0075】以上、本発明を様々な具体的実施例及び態様を参考に記述したが、本発明は、係る例示した実施例や態様に限定されるものではなく、本発明の技術的範囲内において、様々に実施できることが理解されよう。

【0076】[表の記載の凡例]表-1及び表-2の記載の凡例は、以下の通りである。

「←」	・・・「左の記載に同じ。」
PSB	・・・ポリブチレンサクシネート
ピカット軟化点測定条件	・・・重量1,000g
カオリンJP100	・・・土屋カオリン社製
NNカオリンクレー	・・・土屋カオリン社製
カオリナイトASP-170	・・・富士タルク社製
カオリンUW	・・・エンゲルハード社製
タルクTM-30	・・・富士タルク社製
タルクRF	・・・富士タルク社製
サイロイド244	・・・富士シリシア化学社製
アエロジル200	・・・アエロジル社製
導電性カーボン	
Conductex 975	・・・コロニアンカーボン社製

【0077】

[表1]

表-1 実施例1～5

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ポリ乳酸 [重量部]		製造例1 80	製造例2 ←	製造例2 90	製造例3 ←	製造例4 ←
PSB [重量部]		20	←	10	←	←
結 晶 性 無 機 充 填 剤	種 類	タルク	←	←	←	←
	性 状	結晶性	←	←	←	←
	S i O ₂ 含量 [重量%]	60	←	←	←	←
	充 填 量 [重量部]	25	5	10	15	20
導電性カーボン 添加量 [重量部]		25	20	←	←	←
成形 条件	金型温度[℃]	100	←	←	←	←
	冷却時間[秒]	25	←	←	←	←
ヒート軟化点 [℃]		150	←	←	145	143
表面固有抵抗 [Ω]		7×10^4	3×10^3	5×10^3	2×10^3	3×10^3

【0078】

【表2】

表-1 (つづき) 実施例6~10

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ポリ乳酸 [重量部]		製造例2 90	← ←	← ←	← ←	← ←
PSB [重量部]		15	←	←	←	←
結 晶 性 無 機 充 填 剤	種 類	カオリン JP100	NNカリン クレー	タルクRF	カオリン	カオリン
	性 状	結晶性	←	←	←	←
	SiO ₂ 含量 [重量%]	80	78	40	45	40
	充 填 量 [重量部]	10	←	←	←	←
導電性カーボン 添加量 [重量部]		20	←	←	←	←
成形	金型温度[℃]	100	←	←	←	←
条件	冷却時間[秒]	25	←	35	←	←
ヒカト軟化点 [℃]		150	←	←	←	←
表面固有抵抗 [Ω]		5×10 ³	7×10 ³	5×10 ³	4×10 ³	5×10 ³

[0079]

【表3】

表-2 比較例1~5

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリ乳酸 [重量部]		製造例2 100	← 100	製造例1 90	製造例2 85	← 80
PSB [重量部]		—	—	10	15	20
結 晶 性 無 機 充 填 剤	種 類	タルク	←	←	サイロト 244	フィジ 200
	性 状	結晶性	←	←	非晶性	←
	SiO ₂ 含量 [重量%]	60	←	←	99	←
	充 填 量 [重量部]	10	←	←	←	←
導電性カーボン 添加量 [重量部]		0	20	0	20	←
成形	金型温度[℃]	25	←	100	25	←
条件	冷却時間[秒]	60	65	30	70	60
ビッカ軟化点 [℃]		60	60	150	60	60
表面固有抵抗 [Ω]		9×10^{16}	3×10^8	8×10^{16}	5×10^4	2×10^5

【0080】

【表4】

表-1 (つづき) 比較例6~9

		比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
ポリ乳酸 [重量部]		製造例2 80	← ←	← ←	← ←
PSB [重量部]		20	←	←	←
結 晶 性 無 機 充 填 剤	種 類	酸化亜鉛	硫酸バリ ウム	酸化チタ ン	炭酸カル シウム
	性 状	結晶性	←	←	←
	SiO ₂ 含量 [重量%]	0	←	←	←
	充 填 量 [重量部]	10	←	←	←
導電性カーボン 添加量 [重量部]		20	←	←	←
成形 条件	金型温度[℃]	25	←	←	←
	冷却時間[秒]	65	←	←	←
ビッカ軟化点 [℃]		60	←	←	←
表面固有抵抗 [Ω]		6×10^4	6×10^5	6×10^5	5×10^5

【0081】

【発明の効果】上述の通り、本発明に係る樹脂組成物及びその成形加工品は、少なくとも、以下の①～④に示す優れた効果を発揮する。

① 優れた成形加工性を有する。すなわち、成分(A)単独の場合と比較して、本発明に係る組成物は、成形サイクルが短く、ポリプロピレン(PP)と同程度に、成形加工性に優れる。

*

*② 優れた耐熱性を有する。すなわち、成形加工直後には、成形加工品の結晶化速度が早く、結晶化度が高い。成形加工品の使用時には、優れた耐熱性を有し、高分子成分が劣化しない。

③ 優れた導電性を有する。すなわち、成形加工品の使用時には、優れた導電性を有する。

④ 優れた分解性を有する。すなわち、廃棄後には、優れた分解性を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 中田 智之
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 鈴木 和彦
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 味岡 正伸
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内